

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63017229  
PUBLICATION DATE : 25-01-88

APPLICATION DATE : 10-07-86  
APPLICATION NUMBER : 61160729

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : KYOGOKU TAKESHI;

INT.CL. : C03B 37/014 C03B 20/00 G02B 6/00

TITLE : PRODUCTION OF PREFORM FOR OPTICAL FIBER

ABSTRACT : PURPOSE: To prevent residual chlorine in a preform for optical fibers, by dehydrating a porous glass preform in a chlorine atmosphere, dechlorinating the preform and transparently vitrifying the preform.

CONSTITUTION: A porous glass body formed by aggregating fine glass particles is subjected to dehydration treatment by holding the body in an atmosphere, containing chlorine or a compound thereof and kept at a high temperature or passing through the atmosphere and then transparently vitrified to produce the aimed preform for optical fibers. In the process, the chlorine contained in the porous glass body after the above-mentioned dehydration treatment is reduced to subsequently carry out the transparent vitrification. The dechlorination treatment which is carried out after the above-mentioned dehydration treatment is preferably conducted by heat-treating the porous glass body at 1,000-1,200°C temperature in an atmosphere containing oxygen or a fluorine compound. The transmission and radiation resistance characteristics of the optical fibers are improved by the above-mentioned dechlorination treatment.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

**U.S. Application No. 10/502,455**  
**Attorney Docket No. 11281-044-999**  
**Reference No. B01**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-17229

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月25日

C 03 B 37/014

Z-8216-4G

20/00

7344-4G

G 02 B 6/00

3 5 6

A-7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 光ファイバ用母材の製造方法

⑮ 特 願 昭61-160729

⑯ 出 願 昭61(1986)7月10日

⑰ 発 明 者 石 黒 洋 一 神奈川県横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内  
⑱ 発 明 者 京 藤 倫 久 神奈川県横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内  
⑲ 発 明 者 吉 田 伊 知 朗 神奈川県横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内  
⑳ 発 明 者 京 極 毅 神奈川県横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内  
㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地  
㉒ 代 理 人 井理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光ファイバ用母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ガラス微粒子が集合してなる多孔質ガラス体を、高温に保たれた塩素または塩素化合物を含む雰囲気中に保持するか、又は該雰囲気中を通過させることにより脱水処理し、然る後透明ガラス化して光ファイバ母材を製造する方法において、上記脱水処理の後該多孔質ガラス体中に含まれる塩素を減少させ、その後透明ガラス化を行うことを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。
- (2) 脱水処理の後、酸素を含む雰囲気中で処理して塩素を減少させる特許請求の範囲第(1)項に記載の光ファイバ用母材の製造方法。
- (3) 脱水処理の後、弗素化合物を含む雰囲気中で処理して塩素を減少させる特許請求の範囲第(1)項に記載の光ファイバ用母材の製造方法。
- (4) 塩素を減少させる処理を1000℃以上

1200℃以下の温度にて行なう特許請求の範囲第(1)ないし第(3)項のいずれかに記載の光ファイバ用母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光ファイバ用母材の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来光ファイバの製造方法として、ガラス微粒子が集合してなる多孔質ガラス体を高温に保たれた炉の中に保持するか通過させて該多孔質ガラス体を高温処理し、透明ガラス体を得る間に、塩素又は塩素化合物を含む雰囲気中で脱水処理を行い光ファイバ用母材中に残存するOH基を減少させる方法が知られている。例えば米国特許第3,459,522号明細書には「多孔質母材を600℃～1000℃で塩素処理し、残留水分を除去する」方法が、又米国特許第3,933,454号明細書には「火炎加水分解で多孔質母材を作成し、ゾーン方式で脱水和同時に透

明化を行う」方法が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら上記の2つの米国特許明細書に記載されたような従来法では、脱水処理と同時に透明化、または、脱水処理後そのまま透明化するため、透明化後に得られる光ファイバ母材中に塩素が残ってしまうという問題があつた。さらに光ファイバ母材中に塩素が残存するため、①例えば第2図の矢印イで示す部分のように塩素により母材の屈折率が上昇し、伝送特性に影響を与える、②耐放射線特性が悪化する〔長沢他、電気学会研究会資料EIM-84-27(絶縁材料研究会、1984年)p1~10〕、③延伸、紡糸工程等のように、さらに高温に加熱されるときに発泡しやすい、という問題があつた。

本発明は上記の問題点を解決して、ガラス微粒子が集合してなる多孔質ガラス体を塩素又は塩素化合物ガスで脱水する工程を含む光ファイバ母材の製造方法において、透明化後のガラス

母材中の塩素の残留を解消できる方法を提案することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

前記の問題点を解決するため、本発明者は、脱水処理時に多孔質ガラス母材に吸着、若しくは、溶解した塩素を取り除いた後透明ガラス化する方法を考えついた。

すなわち本発明はガラス微粒子が集合してなる多孔質ガラス体を、高温に保たれた塩素または塩素化合物を含む雰囲気中に保持するか、又は該雰囲気中を通過させることにより脱水処理し、然る後透明ガラス化して光ファイバ母材を製造する方法において、上記脱水処理の後該多孔質ガラス体中に含をれる塩素を減少させ、その後透明ガラス化を行うことを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法である。

本発明の特に好ましい実施態様としては、脱水処理の後、酸素を含む雰囲気中又は弗素化合物を含む雰囲気中において温度1000℃以上1200℃以下にて加熱処理することにより塩

素を減少させる上記方法を挙げることができる。

ガラス微粒子が集合してなる多孔質ガラス体を高温に保たれた炉の中に保持するか、または通過させ、塩素又は塩素化合物を含む雰囲気中で脱水処理した後、透明ガラス化を行う以前に、堆積体中に残存する塩素を減少させる方法としては、本発明者らの鋭意研究の結果では、脱水処理の後、透明ガラス化以前に、酸素又は弗素化合物を含む雰囲気中において処理することが、非常に有効である。またこの処理は多孔質ガラス体中で気体が拡散し易い条件で行つた方が効率的であるので、処理温度は該多孔質ガラス母材が収縮しない範囲の高温、すなわち1000℃以上1200℃以下で行うことが好ましい。

本発明に用いる弗素化合物としては、例えば $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 等が挙げられる。酸素又は弗素化合物の雰囲気中の条件は以下の実施例に示す。

なお脱塩素処理としては、脱水処理後透明化までの時間を長くしつつたり、脱水処理後に真空

脱気処理する方法も考えられるが、いずれも多孔質ガラス体中に水が再吸着し易く、好ましくない。脱水処理の後、酸素又は弗素化合物雰囲気での処理は、塩素を取り除く時間が非常に短かくてすむので、水の再吸着が少なく、光ファイバとした時の伝送特性低下を防ぐことができる。

〔作用〕

多孔質ガラス体を塩素または塩素化合物含有雰囲気中で熱処理し脱水処理すると、 $\text{OH}$ がガラス体中の $\text{OH}$ 基と置換し、 $\text{Si-OH}$ の結合が多数発生する。このようにして得たガラス母材を延伸紡糸工程で加熱すると、この $\text{Si-OH}$ 結合が切れ、 $\text{OH}$ が遊離し、気泡が発生すると考えられる。

本発明において、 $\text{Si-OH}$ 結合が多数ある多孔質ガラス体を酸素雰囲気または、弗素化合物雰囲気中で熱処理すると、 $\text{OH}$ は $\text{O}$ または $\text{F}$ で置換される。その理由は、 $\text{Si-OH}$ に比べ $\text{Si-F}$ 、 $\text{Si-O}$ は、結合エネルギーが大きいからである。

ちなみに結合エネルギーは

Si-F 25 Kcal/mol

Si-O 26 Kcal/mol

Si-OL 10 Kcal/mol

(サンダーソン無機化学、(1969)広川書店、による。)

である。

このように本発明ではOLをOまたはFに置換して結合エネルギーの大きなSi-O、Si-Fとするため、遊離のO<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>はほとんど生じず気泡の発生がなくなるのである。

なお弗素化合物雰囲気による熱処理では塩素を減少させる一方で、当然弗素添加の作用があるからこの点を考慮して酸素又は弗素化合物のいずれかの雰囲気を選択すればよい。

本発明の方法は脱水処理時に多孔質ガラス母材中に吸着、若しくは溶解した塩素を取り除いた後透明ガラス化するため、

- 1) 光ファイバの屈折率は塩素による影響を受けず伝送特性が良くなる、
- 2) 耐放射線特性が向上する、

得られた透明ガラスロッドの屈折率を測定したところ第1図に示すように、塩素による屈折率の持上りは無かつた。さらにファイバ化したところ延伸・紡糸の際の気泡の発生・成長は無かつた。ファイバ化後10<sup>5</sup>R/時の放射線を1時間照射したところ1.3dBでのロス増は6dB/kmと小さかつた。

#### 比較例1

実施例1と同様のガラス微粒子積層体をを用い、実施例1の脱水処理および透明化処理のみを行なつた。得られた透明ガラスロッド(母材)の屈折率を測定したところ、第2図に示すように塩素による屈折率の持上がりが見られた。該母材の延伸の際気泡が発生したため、母材の30%は紡糸できなかつた。該母材をファイバ化後カットオフ測定を行なつたところ、カットオフ波長がはつきりと測定できなかつた。実施例1と同様に放射線を照射したところ、ロス増は20dB/kmであつた。

#### 実施例2

3) 透明化時より高温に加熱してもガラス中に気泡が発生、成長することが無い、という効果がある。

#### [実施例]

##### 実施例1

VAD法(気相軸付け法)により作成した径120mm、長さ600mmで中心部がGeO<sub>2</sub>を5重量%含むSiO<sub>2</sub>、外周部が純SiO<sub>2</sub>である多孔質ガラス体を、ゾーン炉を用いて本発明の方法により表1に示す条件で、脱水処理、次に脱塩素処理、最後に透明化処理を行つた。

表 1

条件	処理工程	脱 水	脱 塩 素	透 明 化
温 度		1000℃	1000℃	1650℃
トラバース速度		6mm/分	6mm/分	6mm/分
He 流量		15L/分	15L/分	15L/分
CL <sub>2</sub> #		500cc/分	0	0
O <sub>2</sub> #		0	2L/分	0

VAD法により作成した径120mm、長さ600mmの純SiO<sub>2</sub>からなる多孔質母材を、ゾーン炉を用いて本発明の方法により表2に示す条件で、脱水処理、次に脱塩素処理、最後に透明化処理を行つた。

表 2

条件	処理工程	脱 水	フッ素添加・脱CL <sub>2</sub>	透 明 化
温 度		1000℃	1300℃	1550℃
トラバース速度		↓6mm	↓6mm	↓6mm
He		15L/分	15	15
CL <sub>2</sub>		500cc/分	0	0
SiF <sub>4</sub>		0	450cc/分	450cc/分

得られた透明ガラスロッドの屈折率を測定したところ、第3図に示すように、塩素による屈折率の持ち上りは見られなかつた。純シリカからなるコア材とロッドインテグレーション法によりクラップスしてこの母材を穴明け加工して、クラッド材とし純シリカからなるコア材とロッドイ

ンチューブ法によりコラップスしてガラス母材を得、これから純シリカコアシングルモードファイバを作製した。延伸、紡糸の際、気泡の発生や成長は無かつた。又実施例1と同様に放射線を照射したところ、ロス増は4 dB/kmと極めて小さかつた。

#### 〔発明の効果〕

本発明は脱水処理時に多孔質ガラス母材中に吸着又は溶解した塩素を脱塩素処理した後に透明ガラス化するので、従来の脱塩素処理なく透明化する方法に比し、ガラス中の気泡発生や生長がなく、また伝送特性、耐放射特性の向上したファイバが得られる。さらにこの脱塩素処理は非常に簡単に短時間で水の再吸着なく行える点も、製造効率向上、製品品質向上にとり有利である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた本発明品の屈折率分布を示す図、第2図は比較例1で得られた従来品の屈折率分布を示す図、第3図は実施例

2で得られた本発明品の屈折率分布を示す図である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮一
代理人	安	西	篤夫

